

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09105059  
PUBLICATION DATE : 22-04-97

APPLICATION DATE : 05-10-95  
APPLICATION NUMBER : 07286525

APPLICANT : JAPAN VILENE CO LTD;

INVENTOR : YOSHINO SHUJI;

INT.CL. : D04H 1/46 A41D 31/00 A41D 31/00 A41D 31/02 B32B 5/26 D01F 6/84 D04H 1/42

TITLE : MOISTURE-PERMEABLE WATER-PROOFING SUBSTRATE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a moisture-permeable water-proofing substrate resistant to water absorption, having excellent heat-insulation and abrasion resistance and suitable as an inner material for fireman's clothes, etc. by laminating and integrating a moisture-permeable water-proofing film to an interlocked nonwoven fabric containing fibrillated liquid-crystal polyester fibers.

SOLUTION: This substrate can be produced by laminating and integrating (A) a moisture-permeable water-proofing film such as a microporous film of polytetrafluoroethylene to (B) an interlocked nonwoven fabric containing fibrillated fibers of a liquid-crystal polyester such as a copolymer of p- hydroxybenzoic acid and 2-hydroxynaphthalene-6-carboxylic acid. The interlocking of the nonwoven fabric is preferably carried out by using water jet.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-105059

(43) 公開日 平成9年(1997)4月22日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 4 H 1/46			D 0 4 H 1/46	A
A 4 1 D 31/00	5 0 1		A 4 1 D 31/00	5 0 1 B
				5 0 1 C
	5 0 2			5 0 2 E
31/02			31/02	D
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-286525

(22) 出願日 平成7年(1995)10月5日

(71) 出願人 000229542

日本バイリーン株式会社

東京都千代田区外神田2丁目14番5号

(72) 発明者 溝口 正伸

東京都千代田区外神田2丁目14番5号 日

本バイリーン株式会社内

(72) 発明者 吉野 周二

茨城県猿島郡総和町大字北利根7番地 日

本バイリーン株式会社内

(54) 【発明の名称】 透湿防水性基材

(57) 【要約】

【課題】 断熱性、耐磨耗性に優れ、しかも吸水しにくくて、消防服などのインナー材として好適に使用できる、透湿防水性基材を提供する。

【解決手段】 本発明の透湿防水性基材は、透湿防水性膜と、フィブリル化した液晶ポリエステル系繊維を含む絡合不織布とが積層一体化されたものである。この液晶ポリエステル系繊維は吸水しにくいものであり、この液晶ポリエステル系繊維がフィブリル化した絡合不織布構造を有しているため、断熱性及び耐磨耗性に優れた透湿防水性基材である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透湿防水性膜と、フィブリル化した液晶ポリエステル系繊維を含む絡合不織布とが積層一体化されていることを特徴とする透湿防水性基材。

【請求項2】 透湿防水性膜がポリテトラフルオロエチレン微孔膜であることを特徴とする、請求項1記載の透湿防水性基材。

【請求項3】 液晶ポリエステル系繊維が、p-ヒドロキシ安息香酸と2-ヒドロキシナフタレン-6-カルボン酸との共重合体からなることを特徴とする、請求項1又は請求項2に記載の透湿防水性基材。

【請求項4】 絡合不織布が水流により絡合したものであることを特徴とする、請求項1～請求項3のいずれかに記載の透湿防水性基材。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は透湿防水性基材に関する。

【0002】

【従来の技術】例えば消防服には、放水した水が衣服内に侵入しないための防水性と、消火活動中の運動による発汗を放出できる透湿性とが要求されるため、透湿防水性基材をインナー材に使用した消防服が知られている。より具体的には、消防服のインナー材として、芳香族ポリアミド繊維を使用した織物と、ポリテトラフルオロエチレン微孔膜（以下、「PTFE膜」という）とを積層一体化したものや、芳香族ポリアミド繊維を使用した水流絡合不織布とPTFE膜とを積層一体化したものが知られていた。しかしながら、前者のインナー材は断熱性が悪いものであり、後者のインナー材は摩擦によって毛羽立つという問題があった。また、いずれのインナー材も吸水しやすいため、消火活動中に重量が増加して、作業性が悪くなるという問題もあった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題点を解決するためになされたものであり、断熱性、耐磨耗性に優れ、しかも吸水しにくくて、消防服などのインナー材として好適に使用できる、透湿防水性基材を提供する。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の透湿防水性基材は、透湿防水性膜と、フィブリル化した液晶ポリエステル系繊維を含む絡合不織布とが積層一体化されたものである。この液晶ポリエステル系繊維は吸水しにくいものであり、この液晶ポリエステル系繊維がフィブリル化した絡合不織布構造を有しているため、断熱性及び耐磨耗性に優れた透湿防水性基材である。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明で用いる液晶ポリエステル系繊維は、液晶ポリエステル系樹脂を紡糸することによ

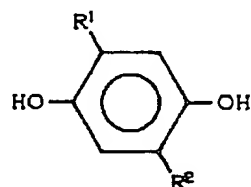
って得られるものであり、吸水性の低いものである。本明細書において、「液晶ポリエステル系樹脂」とは、異方性溶融相を形成することのできるポリマーをいう。この種のポリマーは分子鎖に規則的な平行配列を含んでおり、一般に細長く、扁平で、分子の長軸方向に剛性が高い。異方性溶融相は、例えば、直交偏光子を用いる通常の偏向測定法によって確認できる。

【0006】本発明で用いる液晶ポリエステル系樹脂は、特に限定するものではないが、芳香族ジオール、芳香族ジカルボン酸、芳香族ヒドロキシカルボン酸を単独で、又は適宜組み合わせ、全芳香族ポリエステル樹脂からなるのが好ましい。この全芳香族ポリエステル樹脂の中でも、p-ヒドロキシ安息香酸と2-ヒドロキシナフタレン-6-カルボン酸との共重合体は、紡糸性と耐熱性のバランスが優れており、p-ヒドロキシ安息香酸とテレフタル酸と4,4'-ジヒドロキシビフェニルとの共重合体は、耐熱性に優れているため、耐熱性を必要とする用途、例えば、消防服用途に好適に使用できる。

【0007】この芳香族ジオール、芳香族ジカルボン酸、及び芳香族ヒドロキシカルボン酸としては、例えば、次のものを使用できる。

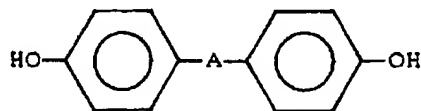
(1) 芳香族ジオール

【化1】



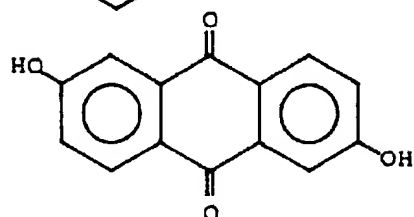
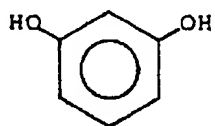
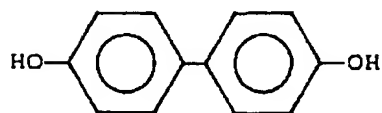
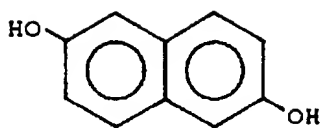
（式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子）、アルキル基（例えば、炭素数1～4の低級アルキル基）、フェニル基、又は、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子）若しくはアルキル基（例えば、炭素数1～4の低級アルキル基）で置換されたフェニル基である）

【化2】

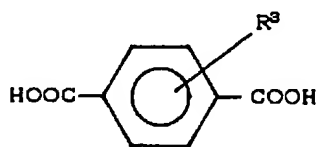


（式中、Aは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、又は $-\text{S}-\text{O}_2-$ である）

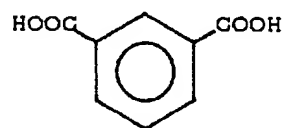
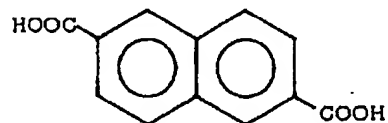
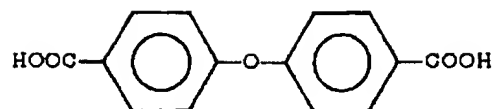
【化3】



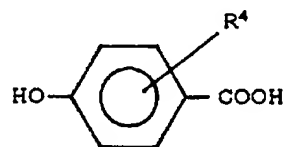
(2) 芳香族ジカルボン酸  
【化4】



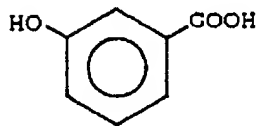
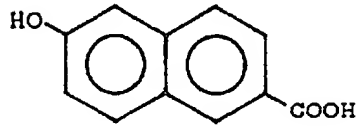
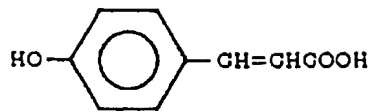
(式中、 $R^3$ は、水素原子、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子)、或いはアルキル基(例えば、炭素数1~4の低級アルキル基)である)  
【化5】



(3) 芳香族ヒドロキシカルボン酸  
【化6】



(式中、 $R^4$ は、水素原子、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子)、又はアルキル基(例えば、炭素数1~4の低級アルキル基)である)  
【化7】



【0008】なお、液晶ポリエステル系樹脂を紡糸する際に、紡糸性を向上させるために、芳香族環に置換基を導入したり、非直線性モノマーを利用したり、屈曲鎖を導入しても良い。

【0009】このような液晶ポリエステル系樹脂を紡糸して得られる液晶ポリエステル系繊維は、液晶ポリエステル系樹脂の融点よりも50℃程度低い温度で熱処理を施すことにより耐熱性を向上させることができるが、長時間熱処理を施すと、フィブリル化しにくくなるため、長時間熱処理を施さないのが好ましい。好ましくは、紡糸後に全く熱処理を施していない液晶ポリエステル系繊維を使用する。

【0010】この液晶ポリエステル系繊維のフィブリル化は、繊維の段階で行っても良いし、繊維ウェブを形成した後に行っても良いし、或いは、不織布を形成した後に行っても良い。これらの中で、繊維の段階でフィブリル化させると、繊維ウェブを形成する際に、液晶ポリエステル系繊維が絡まりやすく、均質な地合の繊維ウェブを形成しにくいので、繊維ウェブを形成した後、又は不織布を形成した後にフィブリル化させるのが好ましい。なお、後述のように、繊維ウェブに水流やニードルを作用させることにより、フィブリル化と同時に絡合でき、一工程で、機械的強度、耐摩耗性、及び断熱性に優れた不織布を形成できるので、好適なフィブリル化方法である。以下、繊維ウェブを形成した後にフィブリル化する方法をもとに説明する。

【0011】この液晶ポリエステル系繊維は機械的強度、耐摩耗性、及びフィブリル化した繊維の微細孔形成による断熱性が向上するように、不織布中、5重量%以上使用するのが好ましく、より好ましくは10重量%以上、最も好ましくは20重量%以上使用する。この液晶ポリエステル系繊維以外に使用できる繊維は、用途によって異なるが、例えば、耐熱性を必要とする消防服のインナー材として使用する場合には、酸化アクリル繊維、レーヨン系酸化繊維、カーボン繊維、ガラス繊維、メタ

又はパラ型アラミド繊維、ポリアミドイミド繊維、芳香族ポリエーテルアミド繊維、ポリベンツイミダゾール繊維、ノボロイド繊維、ポリベンツビスオキサゾール繊維などを使用するのが好ましい。

【0012】これら繊維としては、繊度0.1～10デニール程度のものを使用できるが、小さい繊度の繊維を使用すると、より微細孔を有する不織布を形成でき、断熱性に優れているので好適である。また、繊維長は繊維ウェブの形成方法によって異なり、例えば、湿式法による場合には1～25mm程度、乾式法による場合には20～110mm程度のものを使用する。

【0013】これら繊維を使用した繊維ウェブの形成方法としては、例えば、湿式法、カード法やエアレイ法などの乾式法、スパンボンド法やメルトブロー法などの直接法などがある。これらの中で、乾式法は湿式法と比較して、嵩高な繊維ウェブを形成しやすいので、結果として、断熱性に優れた不織布を形成しやすいという特長がある。そのため、断熱性に優れているのがより好適な用途、例えば、消防服のインナー材用途に使用する場合には、乾式法により繊維ウェブを形成するのが好ましい。また、カード法により繊維ウェブを形成する場合、カード機で形成した一方向性の繊維ウェブを、クロスレイヤーなどで交差させた繊維ウェブを含んでいると、よこ方向にも強度のある不織布とすることができるので、好適な繊維配向である。

【0014】次いで、この繊維ウェブに含まれる液晶ポリエステル系繊維をフィブリル化すると共に絡合して、耐摩耗性に優れると共に断熱性に優れる不織布を形成する。このフィブリル化及び絡合手段としては、例えば、水流やニードルを作用させる方法があり、前者の水流を作用させる方法であれば、繊維ウェブ全体に、均一に作用して、より均一にフィブリル化でき、より緻密で均質な地合の不織布を形成できるので、より好適である。この水流を作用させる条件としては、例えば、ノズル径0.05～0.3mm、好適には0.08～0.2mm、ノズルピッチ0.2～3mm、好適には0.4～2mmで、一列又は二列以上に配列したノズルプレートを使用し、圧力10～300kg/cm<sup>2</sup>、好適には50～250kg/cm<sup>2</sup>の水流を噴出すれば良い。この水流による作用は1回又は2回以上で、繊維ウェブの片面又は両面に作用させる。なお、水流で作用させる際に、繊維ウェブを搬送するネットなどの支持体として、50メッシュ未満の非開孔部の太いものを使用すれば、大きな孔を有する不織布を形成でき、50メッシュ以上の非開孔部の細いものを使用すれば、見た目には孔を有さない不織布を形成できる。

【0015】なお、本発明においては、前述のように、液晶ポリエステル系繊維として、紡糸後に、長時間熱処理をしていないものを使用するのが好ましいため、より耐熱性を必要とする場合には、液晶ポリエステル系繊維をフィブリル化した後に、液晶ポリエステル系樹脂の融

点よりも50℃程度低い温度で、熱処理するのが好ましい。

【0016】このようにして得られる本発明の不織布は、機械的強度及び耐摩耗性に優れたものである。例えば、フィブリル化した液晶ポリエステル系繊維のみ(100%)からなる繊維ウェブが、水流により絡合した目付50g/m<sup>2</sup>の不織布は、引裂強度が1kgf以上で、耐摩耗性が3級以上のものである。この引裂強度はJIS-L-1096-6.15.1(A-1法、シングルタング法)に規定された方法により測定した値をいい、耐摩耗性はJIS-L-1076、A法に規定された方法による評価をいう。

【0017】本発明の透湿防水材は上記のような不織布に透湿防水性膜を積層一体化することにより、透湿性と防水性とを付与したものである。この透湿防水性膜としては、例えば、PTFE膜、ウレタン膜、ネオプレンゴム膜などを使用できるが、消防服のように耐熱性を必要とする場合には、PTFE膜が好適に使用できる。このPTFE膜を不織布と積層一体化する場合には、PTFE膜の微孔性を損なわないように、部分的に接着剤で接着するのが好ましく、ウレタン膜と積層一体化する場合には、ウレタン樹脂を不織布に湿式コーティングしたり、ウレタン膜を接着剤で部分的に接着するのが好ましい。

【0018】このように、本発明の透湿防水性基材は透湿防水性があるため、外部の水によって重量が増加せず、しかも内部の蒸気を放出でき、しかも断熱性、耐摩耗性に優れ、吸水しにくい、作業性に優れている。なお、透湿防水性膜として耐熱性に優れるPTFE膜を使用した場合には、消防服のインナー材として、好適に使用できる基材である。この透湿防水性基材を消防服のインナー材として使用する場合には、不織布がアウト材と当接するように配置し、PTFE膜が断熱層であるニットや不織布と当接するように配置して使用するが、本発明の透湿防水性基材の絡合不織布は耐摩耗性に優れているため、毛羽立つことなく長期間使用できるものである。

【0019】以下に、本発明の実施例を記載するが、以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【0020】

##### 【実施例】

(実施例1) p-ヒドロキシ安息香酸と2-ヒドロキシナフタレン-6-カルボン酸との共重合体からなる、紡糸後に熱処理をしておらず、フィブリル化しやすい、繊度2.5デニールで、繊維長51mmの液晶ポリエステル系繊維(ベクトランNT、クラレ(株)製)100%をカード機により開繊して形成した一方向性の繊維ウェブと、同様に開繊して形成した一方向性の繊維ウェブをクロスレイヤーにより、繊維ウェブの流れ方向に対して交差させた交差繊維ウェブとを、4:1の重量比で積層し

て積層繊維ウェブを形成した。この積層繊維ウェブを80メッシュの支持体上に載置し、一方向性の繊維ウェブ上に配置した、ノズル径0.13mm、ノズルピッチ0.6mmのノズルプレートから、圧力50kg/cm<sup>2</sup>で水流を噴出した後、反転し、同様のノズルプレートから圧力80kg/cm<sup>2</sup>で水流を噴出し、更に反転し、同様のノズルプレートから圧力50kg/cm<sup>2</sup>で水流を噴出して、液晶ポリエステル系繊維をフィブリル化させると同時に絡合させ、目付50g/m<sup>2</sup>、厚さ0.19mmの不織布を形成した。次いで、この不織布にフッ素系ディスページョン接着剤を散布した後、PTFE膜(登録商標: ミクロテックス、日東電工(株)製)を積層し、乾燥して、不織布とPTFE膜とを一体化し、本発明の透湿防水性基材を形成した。

【0021】(比較例1) p-ヒドロキシ安息香酸と2-ヒドロキシナフタレン-6-カルボン酸との共重合体からなる、紡糸後に長時間熱処理をした、フィブリル化しない、繊度2.5デニールで、繊維長51mmの液晶ポリエステル系繊維(ベクトランHT、クラレ(株)製)100%を使用したこと以外は、実施例1と全く同様にして、目付50g/m<sup>2</sup>、厚さ0.19mmの不織布を形成した。次いで、実施例1と同様にして不織布とPTFE膜とを一体化し、透湿防水性基材を形成した。なお、この不織布を電子顕微鏡で観察したところ、液晶ポリエステル系繊維はフィブリル化していなかった。

【0022】(実施例2) 実施例1と同じ液晶ポリエステル系繊維10重量%と、繊度2デニール、繊維長51mmのメタ型アラミド繊維(コネックス、帝人(株)製、)90重量%とを混綿したこと以外は、実施例1と全く同様にして、液晶ポリエステル系繊維をフィブリル化して、目付100g/m<sup>2</sup>、厚さ0.90mmの不織布を形成した。次いで、実施例1と同様にして不織布とPTFE膜とを一体化し、透湿防水性基材を形成した。

【0023】(比較例2) 実施例2と同じメタ型アラミド繊維を100%使用したこと以外は、実施例1と全く同様にして、目付100g/m<sup>2</sup>、厚さ1.0mmの不織布を形成した。次いで、実施例1と同様にして不織布とPTFE膜とを一体化し、透湿防水性基材を形成した。

【0024】(比較例3) 実施例2と同じメタ型アラミド繊維を使用した平織物(織密度: たて糸=55本/25mm、よこ糸=55本/25mm、目付64g/m<sup>2</sup>、厚み0.19mm)を不織布の代りに使用したこと以外は、実施例1と同様にして平織物とPTFE膜とを一体化し、透湿防水性基材を形成した。

【0025】(耐摩耗性試験) 実施例1~2及び比較例1~3の不織布又は織物の耐摩耗性を、JIS-L-1076、A法に規定された方法により評価した。この結果は表1に示すとおりであった。

#### 【0026】

##### 【表1】

	透湿防水性膜の種類	不織布の種類		耐摩耗性(級)	引裂強度 (kgf)		吸水性 評価A	断熱性 評価B
		構成繊維 <sup>#1</sup>	目付(g/m <sup>2</sup> )		たて	よこ		
実施例1	PTFE	A	50	3	1.7	2.2	◎	◎
実施例2	PTFE	B	100	4	5.1	7.5	○	○
比較例1	PTFE	C	50	1	0.51	0.55	◎	△
比較例2	PTFE	D	100	2	4.4	6.6	×	△
比較例3	PTFE	E	100	5	6.5	6.5	×	×

#1: A: p-ヒドロキシ安息香酸と2-ヒドロキシナフタレン-6-カルボン酸との共重合体からなる、  
紡糸後に熱処理をしていない液晶ポリエステル系繊維100重量%

B: Aの液晶ポリエステル系繊維10重量%と、メタ型アラミド繊維90重量%

C: p-ヒドロキシ安息香酸と2-ヒドロキシナフタレン-6-カルボン酸との共重合体からなる、  
紡糸後に長時間熱処理をした液晶ポリエステル系繊維100重量%

D: メタ型アラミド繊維100重量%

E: メタ型アラミド繊維100重量%使用した平織物

評価A: 吸水による重量変化が0%のもの : ◎

吸水による重量変化が0%を越えるが、1%以下のもの : ○

吸水による重量変化が1%を越えるが、3%以下のもの : △

吸水による重量変化が3%を越えるもの : ×

評価B: 時間が30秒で、温度上昇が25℃未満のもの : ◎

時間が30秒で、温度上昇が25℃程度のもの : ○

時間が20秒台で、温度上昇が25℃を越えるもの : △

時間が20秒未満で、温度上昇が25℃を越えるもの : ×

【0027】(引裂強度試験) 実施例1～2及び比較例1～3の不織布又は織物の引裂強度を、JIS-L-1096-6.15.1(A-1法、シングルタング法)に規定された方法により測定した。この結果も表1に示す。

【0028】(吸水性試験) 実施例1～2、及び比較例1～3の透湿防水性基材を10cm角に裁断した後、それぞれの透湿防水性基材を温度20℃、湿度65%の恒温恒湿装置中に24時間放置し、重量(W1)を測定した。その後、この透湿防水性基材を、温度40℃、湿度90%の恒温恒湿装置中に1時間放置し、重量(W2)を測定して、(W2-W1)/W1の式により増加率を計算し、透湿防水性基材の吸水性を評価した。この結果

も表1に示す。

【0029】(断熱性試験) 実施例1～2、及び比較例1～3の透湿防水性基材の透湿防水性膜側から、電熱ヒータにより、0.05cal/cm<sup>2</sup>・secの熱量を照射した時の、裏面の温度上昇から、透湿防水性基材の断熱性を評価した。この結果も表1に示す。

【0030】

【発明の効果】本発明の透湿防水性基材は、透湿防水性膜と、フィブリル化した液晶ポリエステル系繊維を含む絡合不織布とが積層一体化されたものである。この液晶ポリエステル系繊維は吸水しにくいものであり、フィブリル化した絡合不織布構造を有しているため、断熱性及び耐摩耗性に優れたものである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

B32B 5/26

D01F 6/84

D04H 1/42

識別記号

庁内整理番号

301

FI

B32B 5/26

D01F 6/84

D04H 1/42

技術表示箇所

301K

T